

07.10.2004

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

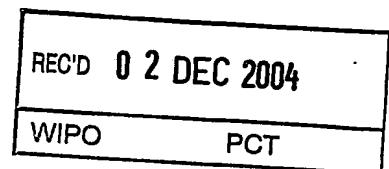
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 8月 3日

出願番号
Application Number: 特願 2004-226891
[ST. 10/C]: [JP 2004-226891]

出願人
Applicant(s): ダイキン工業株式会社
旭化成株式会社

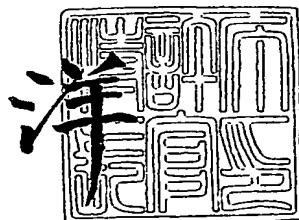


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

八月



【書類名】 特許願
【整理番号】 DA341
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 6/00
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
【氏名】 伊野 忠
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
【氏名】 井坂 忠晴
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
【氏名】 近藤 昌宏
【特許出願人】
【識別番号】 000002853
【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100086586
【弁理士】
【氏名又は名称】 安富 康男
【選任した代理人】
【識別番号】 100115820
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡辺 みのり
【電話番号】 06-6300-3556
【連絡先】 担当
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-318243
【出願日】 平成15年 9月10日
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 033891
【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0006907

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

スルホン酸由来基含有フルオロポリマーを含む処理対象物にフッ素化処理を行うことにより安定化フルオロポリマーを製造することとなる安定化フルオロポリマー製造方法であつて、

前記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ (Mは、H、 $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ 又は M^1L を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、H若しくは炭素数1～4のアルキル基を表す。 M^1 は、L価の金属を表す。)を有するフルオロポリマーであり、

前記処理対象物は、水分が質量で500 ppm以下であることを特徴とする安定化フルオロポリマー製造方法。

【請求項2】

スルホン酸由来基含有フルオロポリマーは、更に、 $-\text{SO}_2\text{X}$ 及び/又は $-\text{COZ}$ (Xは、F、C1、Br、I又は $-\text{NR}^5\text{R}^6$ を表す。Zは、 $-\text{NR}^7\text{R}^8$ 又は $-\text{OR}^9$ を表す。 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、同一又は異なって、H、アルカリ金属元素、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。 R^9 は、炭素数1～4のアルキル基を表す。)を有している請求項1記載の安定化フルオロポリマー製造方法。

【請求項3】

スルホン酸由来基含有フルオロポリマーは、更に、 $-\text{COOH}$ をポリマー鎖末端に有している請求項1又は2記載の安定化フルオロポリマー製造方法。

【請求項4】

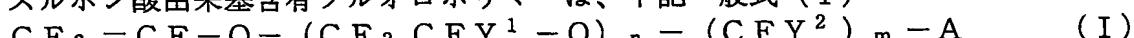
フッ素化処理は、フッ素源からなるガス状フッ素化剤を用いて行うものであり、前記フッ素源は、 F_2 、 SF_4 、 IF_5 、 NF_3 、 PF_5 、 ClF_3 からなる群より選択される少なくとも1種であり、前記フッ素源は、前記ガス状フッ素化剤の1容積%以上である請求項1、2又は3記載の安定化フルオロポリマー製造方法。

【請求項5】

フッ素源は、 F_2 である請求項4記載の安定化フルオロポリマー製造方法。

【請求項6】

スルホン酸由来基含有フルオロポリマーは、下記一般式(I)



(式中、 Y^1 は、F、C1、Br、I又はパーフルオロアルキル基を表す。nは、0～3の整数を表し、n個の Y^1 は、同一であってもよいし異なっていてもよい。 Y^2 は、F、C1、Br又はIを表す。mは、1～5の整数を表す。mが2～5の整数であるとき、m個の Y^2 は、同一であってもよいし異なっていてもよい。Aは、 $-\text{SO}_2\text{X}$ 又は $-\text{COZ}$ を表す。Xは、F、C1、Br、I又は $-\text{NR}^5\text{R}^6$ を表す。Zは、 $-\text{NR}^7\text{R}^8$ 又は $-\text{OR}^9$ を表す。 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、同一又は異なって、H、アルカリ金属元素、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。 R^9 は、炭素数1～4のアルキル基を表す。)で表される酸由来基含有パーハロビニルエーテル、及び、前記酸由来基含有パーハロビニルエーテルと共に重合可能なモノマーからなる2元以上の共重合体であり、

前記共重合可能なモノマーは、前記酸由来基含有パーハロビニルエーテル以外のその他のビニルエーテル、及び、エチレン性モノマーであり、

前記共重合体は、前記酸由来基含有パーハロビニルエーテルに由来する酸由来基含有パーハロビニルエーテル単位5～40モル%、前記エチレン性モノマーに由来するエチレン性モノマー単位60～95モル%、及び、前記その他のビニルエーテルに由来するその他のビニルエーテル単位0～5モル%からなるものである請求項1、2、3、4又は5記載の安定化フルオロポリマー製造方法。

【請求項7】

nは、0である請求項6記載の安定化フルオロポリマー製造方法。

【請求項8】

Y^2 は、 F であり、 m は、 2 である請求項 6 又は 7 記載の安定化フルオロポリマー製造方法。

【請求項 9】

下記一般式 (I I)

$$CF_2 = CF - O - (CFY^2)_m - A \quad (I I)$$

(式中、 Y^2 は、 F、 Cl、 Br 又は I を表す。 m は、 1 ~ 5 の整数を表す。 m が 2 ~ 5 の整数であるとき、 m 個の Y^2 は、 同一であってもよいし異なっていてもよい。 A は、 $-SO_2X$ 又は $-COZ$ を表す。 X は、 F、 Cl、 Br、 I 又は $-NR^5R^6$ を表す。 Z は、 $-NR^7R^8$ 又は $-OR^9$ を表す。 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、 同一又は異なって、 H、 アルカリ金属元素、 アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。 R^9 は、 炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。) で表される酸由来基含有パーアロビニルエーテルと、 テトラフルオロエチレンとを重合して得られるフルオロポリマーであって、

前記フルオロポリマーは、 IR 測定において、 カルボキシル基に由来するピーク [x] と、 $-CF_2-$ に由来するピーク [y] との強度比 [x/y] が 0.05 以下であることを特徴とする安定化フルオロポリマー。

【請求項 10】

酸由来基含有パーアロビニルエーテルと、 テトラフルオロエチレンとの重合は、 乳化重合である請求項 9 記載の安定化フルオロポリマー。

【請求項 11】

請求項 1、 2、 3、 4、 5、 6、 7 又は 8 記載の安定化フルオロポリマー製造方法により得られた

ことを特徴とする安定化フルオロポリマー。

【請求項 12】

請求項 9、 10 又は 11 記載の安定化フルオロポリマーと活性物質とからなることを特徴とする活性物質固定体。

【請求項 13】

活性物質は、 触媒である請求項 12 記載の活性物質固定体。

【請求項 14】

触媒は、 白金を含有する金属である請求項 13 記載の活性物質固定体。

【請求項 15】

請求項 13 又は 14 記載の活性物質固定体を有することを特徴とする電解質膜。

【請求項 16】

請求項 15 記載の電解質膜を有することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】安定化フルオロポリマー及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、安定化フルオロポリマー及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

テトラフルオロエチレンと、 $-SO_2F$ を有するパーカーフルオロビニルエーテルとを共重合して得られるスルホン酸由来基含有フルオロポリマーは、燃料電池、化学センサー等の電解質膜材料としての用途が知られている。

【0003】

このスルホン酸由来基含有フルオロポリマーは、例えば、燃料電池用電解質膜として長期間使用した場合、劣化し、燃料電池からの排水がHFを含むようになる問題が報告されている。

【0004】

この問題は、固体状態のスルホン酸由来基含有フルオロポリマーに対し、フッ素ガス等のフッ素ラジカル発生化合物を20～300°Cで接触させてポリマー鎖末端の不安定基の少なくとも40%を安定な基に転換する安定化処理により改善されることが報告されている（例えば、特許文献1参照）。

【0005】

従来の安定化処理は、特にスルホン酸由来基含有フルオロポリマーが乳化重合により得たものである場合、不安定基の安定基への転換率が不充分となり、溶融成形時に着色、発泡等が発生するという問題があった。

【0006】

【特許文献1】特公昭46-23245号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、上記現状に鑑み、スルホン酸由来基含有フルオロポリマーを充分に安定化する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、スルホン酸由来基含有フルオロポリマーを含む処理対象物にフッ素化処理を行うことにより安定化フルオロポリマーを製造することによる安定化フルオロポリマー製造方法であって、上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーは、 $-SO_3M$ （Mは、H、 $NR^1R^2R^3R^4$ 又は M^1L を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、H若しくは炭素数1～4のアルキル基を表す。 M^1 は、L価の金属を表す。）を有するフルオロポリマーであり、上記処理対象物は、水分が質量で500ppm以下であることを特徴とする安定化フルオロポリマー製造方法である。

本発明は、安定化フルオロポリマー製造方法により得られたことを特徴とする安定化フルオロポリマーである。

【0009】

本発明は、下記一般式（I I）

$CF_2 = CF-O-(CFY^2)_m-A \quad (I I)$

（式中、 Y^2 は、F、Cl、Br又はIを表す。 m は、1～5の整数を表す。 m が2～5の整数であるとき、 m 個の Y^2 は、同一であってもよいし異なるてもよい。Aは、 $-SO_2X$ 又は $-COZ$ を表す。Xは、F、Cl、Br、I又は $-NR^5R^6$ を表す。Zは、 $-NR^7R^8$ 又は $-OR^9$ を表す。 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、同一又は異なって、H、アルカリ金属元素、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。 R^9 は、炭素数1～4のアルキル基を表す。）で表される酸由来基含有パーカーフルオロビニルエーテルと、テトラ

フルオロエチレンとを重合して得られるフルオロポリマーであって、上記フルオロポリマーは、IR測定において、カルボキシル基に由来するピーク〔x〕と、-CF₂-に由来するピーク〔y〕との強度比〔x/y〕が0.05以下であることを特徴とする安定化フルオロポリマーである。

本発明は、上記安定化フルオロポリマーと活性物質とからなることを特徴とする活性物質固定体である。

本発明は、上記活性物質固定体を有する電解質膜である。

本発明は、上記電解質膜を有することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池である。以下に本発明を詳細に説明する。

【0010】

本発明の安定化フルオロポリマー製造方法は、スルホン酸由来基含有フルオロポリマーを含む処理対象物にフッ素化処理を行うことにより安定化フルオロポリマーを製造することよりなるものである。

【0011】

上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーは、-SO₃M (Mは、H、NR¹R²R³R⁴又はM¹₁/Lを表す。)を有するフルオロポリマーである。

上記NR¹R²R³R⁴におけるR¹、R²、R³及びR⁴は、同一又は異なって、H若しくは炭素数1～4のアルキル基を表す。

上記炭素数1～4のアルキル基としては特に限定されないが、直鎖アルキル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

上記M¹は、L価の金属を表す。上記L価の金属は、周期表の1族、2族、4族、8族、11族、12族又は13族に属する金属である。

上記L価の金属としては特に限定されず、例えば、周期表の1族として、Li、Na、K、Cs等が挙げられ、周期表の2族として、Mg、Ca等が挙げられ、周期表の4族として、Al等が挙げられ、周期表の8族として、Fe等が挙げられ、周期表の11族として、Cu、Ag等が挙げられ、周期表の12族として、Zn等が挙げられ、周期表の13族として、Zr等が挙げられる。

【0012】

スルホン酸由来基含有フルオロポリマーは、上記-SO₃Mに加えて、-SO₂X及び/-COZ (Xは、F、Cl、Br、I又は-NR⁵R⁶を表す。Zは、-NR⁷R⁸又は-OR⁹を表す。R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、同一又は異なって、H、アルカリ金属元素、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。R⁹は、炭素数1～4のアルキル基を表す。)を有していてもよい。

【0013】

上記-SO₂XにおけるXは、F、Cl又はBrが好ましく、より好ましくは、Fである。

上記-COZにおけるZは、-OR⁹が好ましい。

上記アルカリ金属元素としては特に限定されず、例えば、Li、Na、K、Cs等が挙げられる。

上記アルキル基としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数1～4のアルキル基等が挙げられる。上記アルキル基は、ハロゲン原子により置換されていてよい。

上記スルホニル含有基は、スルホニル基を有する含フッ素アルキル基であり、例えば、末端に置換基を有していてもよい含フッ素アルキルスルホニル基等が挙げられ、上記含フッ素アルキルスルホニル基としては、例えば、-SO₂R_f¹Z¹ (R_f¹は、含フッ素アルキレン基を表し、Z¹は、有機基を表す。)等が挙げられる。

上記有機基としては、例えば、-SO₂Fが挙げられ、-SO₂(NR⁵SO₂R_f¹S₂O₂)_kNR⁵SO₂- (kは、1以上の整数を表し、R_f¹は、含フッ素アルキレン基を表す。)のように無限につながっていてもよく、例えば、-SO₂(NR⁵SO₂R_f¹SO₂)_kNR⁵SO₂F (kは、1以上、100以下の整数を表す。R⁵及びR_f¹

は、上記と同じ。) であってもよい。

【0014】

上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーは、更に、-COOHをポリマー鎖末端に有しているものであってもよい。

上記-COOHは、例えば、上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーの主鎖末端に重合開始剤の分子構造に由来して導入される。

上記-COOHは、例えば、重合開始剤としてパーオキシジカーボネート等を用いた場合に上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーの主鎖末端に形成される。上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーは、乳化重合により得られたものである場合、通常、-COOHをポリマー鎖末端に有している。

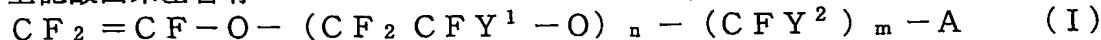
また、パーフルオロアルキルジカルボン酸を重合開始剤として用い、非水系で重合した場合、ポリマー鎖末端の一部はパーフルオロアルキル基となるが、通常、-COOH及び-COFが形成される。これはパーハロビニルエーテルのβ-開裂(β-scission)に由来するものである。

【0015】

上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーは、酸由来基含有パーハロビニルエーテル、及び、上記酸由来基含有パーハロビニルエーテルと共重合可能なモノマーからなる2元以上の共重合体であることが好ましい。

【0016】

上記酸由来基含有パーハロビニルエーテルは、下記一般式(I)



で表される化合物であることが好ましい。

【0017】

上記一般式(I)におけるY¹は、F、Cl、Br、I又はパーフルオロアルキル基を表し、なかでも、パーフルオロアルキル基であることが好ましく、炭素数1～3のパーフルオロアルキル基であることがより好ましく、-CF₃であることが更に好ましい。

上記一般式(I)におけるnは、0～3の整数を表し、n個のY¹は、同一であってもよいし、異なっていてもよい。上記nは、好ましくは0又は1、より好ましくは0である。

上記一般式(I)におけるY²は、F、Cl、Br又はIを表し、なかでも、Fが好ましい。

上記一般式(I)におけるmは、1～5の整数を表す。mが2～5の整数であるとき、m個のY²は、同一であってもよいし、異なっていてもよい。上記mは、好ましくは2である。

上記一般式(I)は、Y²がF、mが2であるものが好ましく、Y²がF、mが2、nが0であるものがより好ましい。

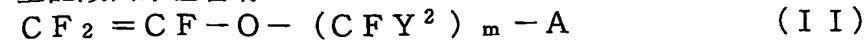
【0018】

上記一般式(I)におけるAは、-SO₂X又は-COZ(X及びZは、上述の定義と同じ。)を表す。

上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーが有していてもよいとして上述した-SO₂X及び/又は-COZは、上記一般式(I)で表される酸由来基含有パーハロビニルエーテルを重合することにより導入したものであってよい。

【0019】

上記酸由来基含有パーハロビニルエーテルは、下記一般式(II)



(式中、Y²、m及びAは、上記一般式(I)におけるものと同じ。)で表される化合物であることがより好ましい。

上記酸由来基含有パーハロビニルエーテルは、1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0020】

上記酸由来基含有パーハロビニルエーテルと共重合可能なモノマーは、上記酸由来基含有

パーハロビニルエーテル以外のその他のビニルエーテル、及び、エチレン性モノマーであることが好ましい。

【0021】

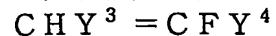
上記エチレン性モノマーは、エーテル酸素を有さず、ビニル基を有するモノマーであって、上記ビニル基は、フッ素原子により水素原子の一部又は全部が置換されていてもよいものである。

【0022】

上記エチレン性モノマーとしては、例えば、下記一般式



(式中、 R_f^2 は、F、C1又は炭素数1～9の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基を表す。) で表されるハロエチレン性モノマー、下記一般式



(式中、 Y^3 は、H又はFを表し、 Y^4 は、H、F、C1又は炭素数1～9の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基を表す。) で表される水素含有フルオロエチレン性モノマー等が挙げられる。

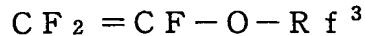
【0023】

上記エチレン性モノマーは、 $CF_2 = CF_2$ 、 $CH_2 = CF_2$ 、 $CF_2 = CFC1$ 、 $CF_2 = CFH$ 、 $CH_2 = CFH$ 、及び、 $CF_2 = CFCF_3$ で表されるフルオロビニルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1つであることが好ましく、なかでも、パーハロエチレン性モノマーがより好ましく、パフルオロエチレン性モノマーが更に好ましく、テトラフルオロエチレンが特に好ましい。

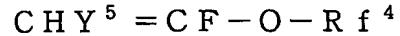
上記エチレン性モノマーとしては、1種又は2種以上を用いることができる。

【0024】

上記酸由来基含有パーハロビニルエーテル以外のその他のビニルエーテルとしては上記酸由来基を含有しないものであれば特に限定されず、例えば、下記一般式



(式中、 R_f^3 は、炭素数1～9のフルオロアルキル基又は炭素数1～9のフルオロポリエーテル基を表す。) で表されるパフルオロビニルエーテル、下記一般式



(式中、 Y^5 は、H又はFを表し、 R_f^4 は、炭素数1～9のエーテル酸素を有していてもよい直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基を表す。) で表される水素含有ビニルエーテル等が挙げられる。

上記その他のビニルエーテルとしては、1種又は2種以上を用いることができる。

【0025】

上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーとしては、酸由来基含有パーハロビニルエーテルの少なくとも1種とエチレン性モノマーの少なくとも1種とを共重合してなる2元以上の共重合体が好ましく、酸由来基含有パーハロビニルエーテル1種とエチレン性モノマー1種とを共重合して得られる2元共重合体がより好ましいが、所望により、酸由来基含有パーハロビニルエーテルとエチレン性モノマーとに加え、酸由来基含有パーハロビニルエーテル以外のその他のビニルエーテルを共重合して得られる共重合体であってもよい。

【0026】

本発明におけるスルホン酸由来基含有フルオロポリマーは、上記酸由来基含有パーハロビニルエーテルに由来する酸由来基含有パーハロビニルエーテル単位5～40モル%、上記エチレン性モノマーに由来するエチレン性モノマー単位60～95モル%、及び、上記その他のビニルエーテルに由来するその他のビニルエーテル単位0～5モル%からなるものであることが好ましい。

上記酸由来基含有パーハロビニルエーテル単位のより好ましい下限は、7モル%、更に好ましい下限は、10モル%、より好ましい上限は、35モル%、更に好ましい上限は、30モル%である。

上記エチレン性モノマー単位のより好ましい下限は、65モル%、更に好ましい下限は、

70モル%、より好ましい上限は、90モル%、更に好ましい上限は、87モル%である。

上記その他のビニルエーテル単位のより好ましい上限は、4モル%、更に好ましい上限は、3モル%である。

【0027】

上記「エチレン性モノマー単位」とは、上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーの分子構造上的一部分であって、エチレン性モノマーの分子構造に由来する部分を意味する。例えば、テトラフルオロエチレン単位は、テトラフルオロエチレン [$CF_2 = CF_2$] に由来する部分 [$-CF_2 - CF_2 -$] を意味する。

上記「酸由来基含有パーハロビニルエーテル単位」とは、上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーの分子構造上的一部分であって、酸由来基含有パーハロビニルエーテルの分子構造に由来する部分を意味する。

上記「その他のビニルエーテル単位」とは、上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーの分子構造上的一部分であって、上記その他のビニルエーテルの分子構造に由来する部分を意味する。

【0028】

本明細書において、上記酸由来基含有パーハロビニルエーテル単位、エチレン性モノマー単位、及び、その他のビニルエーテル単位の含有率は、それぞれ全モノマー単位を100モル%とした値である。

上記「全モノマー単位」は、上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーの分子構造上、モノマーに由来する部分の全てである。上記「全モノマー単位」が由来する単量体は、従って、上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーをなすこととなった単量体全量である。

本明細書において、上記「酸由来基含有パーハロビニルエーテル単位」の含有率（モル%）は、上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーにおける全モノマー単位が由来する単量体のモル数に占める、酸由来基含有パーハロビニルエーテル単位が由来する酸由来基含有パーハロビニルエーテルのモル数の割合である。上記「エチレン性モノマー単位」の含有率（モル%）及び上記「その他のビニルエーテル単位」の含有率（モル%）も同様に、由来する単量体のモル数の割合である。これら各単位の含有率は、300°Cにおける溶融NMR測定により得られる値である。

【0029】

上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーの重合方法としては、例えば、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の従来公知の方法の何れであってもよいが、本発明の安定化フルオロポリマー製造方法が最も効果を奏する点で、乳化重合が好ましい。

【0030】

上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーは、例えば、 $-SO_2 F$ を有するモノマーを乳化重合して得られたものである場合、重合過程において、 $-SO_2 F$ のごく一部が $-SO_3 H$ に変換したものである。この $-SO_3 H$ は、 $^+NR^1 R^2 R^3 R^4$ 又は $M^1 L^+$ の存在下に容易に $-SO_3 NR^1 R^2 R^3 R^4$ 又は $-SO_3 M^1 L$ に変換することができる（上記 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び M^1 は、上述の定義と同じ）。

上記 $-SO_2 F$ を有するモノマーとしては、特に限定されないが、例えば、上述の一般式（I）におけるAが $-SO_2 F$ である酸由来基含有パーハロビニルエーテル等が挙げられる。なお、本発明におけるスルホン酸由来基含有フルオロポリマーが有する $-SO_3 M$ （Mは、上述の定義と同じ。）は、上述の乳化重合したモノマーが有する $-SO_2 F$ に由来するものに限定されず、例えば公知の方法等により導入したものであってもよい。

【0031】

本発明の安定化フルオロポリマー製造方法は、上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーを含む処理対象物にフッ素化処理を行うことによるものである。

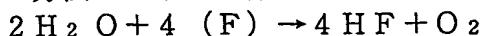
本明細書において、上記「処理対象物」は、上記フッ素化処理を行う対象である。

上記処理対象物は、樹脂粉末状、ペレット状、成形して得た膜状の何れであってもよい

。上記処理対象物は、後述のフッ素化処理を充分に行う観点では、樹脂粉末状であることが望ましいが、取り扱い性の点で工業上はペレット状であることが望ましい。

【0032】

上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーは、フッ素化処理を従来法により行うと、フッ素化が不充分となる問題があった。フッ素化が不充分となる理由としては、次のことが考えられる。即ち、上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーは、乾燥処理を経て、粉末状、ペレット状、成形体等の固体に調製したものであっても、通常、 $-SO_3M$ が高吸湿性であることにより空気中の水分を直ちに吸収してしまう。上記 $-SO_3M$ の高吸湿性は、例えば、 $-COOH$ 、その塩、 $-COZ$ 、 $-SO_2X$ 等（Z及びXは、上述の定義と同じ。）のその他の官能基よりもはるかに大きい。この $-SO_3M$ の高吸湿性により、実質的に上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーを主成分とする固体は、存在する雰囲気の湿度等にもよるが、通常、質量で500 ppmを超える水分を含有している。このように含水率が高く上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーを含む固体に対して、従来の方法によりフッ素化処理を行うと、下記反応式



で表される反応（A）にフッ素源（F）が消費されてしまい、その結果、スルホン酸由来基含有フルオロポリマーのフッ素化が阻害されるものと考えられる。

【0033】

本発明の安定化フルオロポリマー製造方法において、処理対象物は、水分が質量で500 ppm以下であるものである。500 ppmを超えると、スルホン酸由来基含有フルオロポリマーのフッ素化を阻害することから好ましくない。好ましい上限は、450 ppm、より好ましい上限は、350 ppmである。上記処理対象物中の水分は、上記範囲内であれば経済性、生産性の観点から下限を例えば0.01 ppmとすることができる。

上記処理対象物中の水分量は、カールフィッシャー滴定法を用いて測定し得られた値である。

【0034】

本発明の安定化フルオロポリマー製造方法は、処理対象物の含水量が上述の範囲となる条件下でフッ素化処理を行うことにより、上記反応（A）のようなフッ素化処理の阻害反応を抑制し、上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーを充分にフッ素化することを可能にしたものである。

【0035】

処理対象物中の水分を上述の範囲にする方法としては特に限定されず、例えば、所望により遠心脱水等を経た後、80～130℃で2時間～50時間、温度を所望により段階的に変え、所望により減圧し、加熱する方法；ベント型押出機内で溶融させてベント孔から脱揮させる方法等の従来公知の乾燥方法を用いることができる。後者の方法を用いた場合、 $-SO_3M$ の一部は分解されることもあり得る点で好ましい。

上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーが高吸湿性の官能基を有するので、上記乾燥から後述するフッ素化処理までの工程はなるべく手早く行なうことが好ましい。

【0036】

本発明の安定化フルオロポリマー製造方法におけるフッ素化処理は、フッ素源を用いて行うものである。

上記フッ素源は、 F_2 、 SF_4 、 IF_5 、 NF_3 、 PF_5 、 C_1F 及び C_1F_3 からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、 F_2 であることがより好ましい。

上記フッ素化処理は、上記フッ素源からなるガス状フッ素化剤を用いて行なうことが好ましい。この場合、上記フッ素源は、上記ガス状フッ素化剤の1容積%以上であることが好ましい。より好ましい下限は、10容積%である。

上記ガス状フッ素化剤は、上記フッ素源と、フッ素化に不活性な気体とからなるものである。

上記フッ素化に不活性な気体としては特に限定されず、例えば、窒素ガス、アルゴンガス

等が挙げられる。

本発明のフルオロポリマー製造方法において、上記フッ素源は、 F_2 、 SF_4 、 IF_5 、 NF_3 、 PF_5 、 ClF 及び ClF_3 からなる群より選択される少なくとも1種であって、上記ガス状フッ素化剤の1容積%以上であることが好ましく、上記フッ素源は、 F_2 であって、上記ガス状フッ素化剤の1容積%以上であることがより好ましい。

【0037】

上記フッ素化処理は、フルオロポリマーの融点未満で実施することが好ましく、通常、250°C以下、より好ましくは、室温～150°Cで行う。

上記フッ素化処理は、連続式、バッチ式の何れもの操作も可能である。

また、上記フッ素化処理において用いられる装置は、棚段型反応器、筒型反応器等の静置式反応器；攪拌翼を備えた反応器；ロータリーキルン、Wコーン型反応器、V型ブレンダー等の容器回転（転倒）式反応器；振動式反応器；攪拌流動床等の種々の流動床反応器；等から適宜選択される。

上記フッ素化処理において、反応温度を均質に保つために、フルオロカーボン類等のフッ素源に対して不活性な溶媒を用いることができる。また、処理対象物が、樹脂粉末状、ペレット状の場合には、容器回転式反応器又は振動式反応器にてフッ素化処理を行うことが、反応温度を均質に保ちやすい点で好ましい。

【0038】

上記フッ素化処理は、フッ素化処理前のスルホン酸由来基含有フルオロポリマーが有している熱分解しやすい不安定基をフッ素化することにより、熱分解しにくい安定基に変換するための処理である。

上記フッ素化処理は、好ましくは、上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーが有している $-CF_2SO_3M$ （Mは、上述の定義と同じ。）を $-CF_2H$ 、 $-CF_3$ 等に変換し、更に、上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーが所望により鎖末端に有する $-COOH$ を $-CF_3$ に、 $-SO_2NH_2$ を $-SO_2F$ に、それぞれ変換するものと考えられる。

上記フッ素化処理は、これらの変換により、上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーを用いた溶融成形時に $-SO_3M$ 等の不安定基が熱分解して着色したり、 $-COOH$ 等の不安定基が分解して発泡したりすることを防止することができる。

上記フッ素化処理によって、処理対象物中に含まれるオリゴマー等の低分子量体、未反応モノマー、副生産物等の不純物をも除去することができる。

【0039】

なお、上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーが有する $-SO_3M$ （Mは、上述の定義と同じ。）は、フッ素化処理により、イオン交換能を有しない $-CF_2H$ 、 $-CF_3$ 等に変換されるが、上記 $-SO_3M$ が上述のモノマーが有する $-SO_2F$ が乳化重合により変換したものである場合、 $-SO_2F$ から $-SO_3M$ への変換率はごく微量であるので、上記フッ素化処理を経て成形膜等をイオン交換用途に用いるときであってもイオン交換容量〔EW〕を大きく増大させずに維持することができる。

【0040】

本発明の安定化フルオロポリマー製造方法は、上記フッ素化処理を行うことにより安定化フルオロポリマーを製造することとなるものである。

本明細書において、上記「安定化フルオロポリマー」は、スルホン酸由来基含有フルオロポリマーから上記フッ素化処理を行うことにより得られるフルオロポリマーであって、上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーが有していた $-COOH$ 、 $-CF_2SO_3M$ 、 $-SO_2NH_2$ 等の熱分解しやすい不安定基が $-CF_2H$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_2F$ 等の熱分解しにくい安定基に変換されたものである。

上記安定化フルオロポリマーは、上記フッ素化処理後、HF等の揮発成分と併存していることがあるので、これを除去することが好ましい。

上記揮発成分の除去は、脱揮機構を有している押出機を用いて行うことが好ましく、ベント孔を少なくとも1個有するベント型押出機を用いて行うことがより好ましい。

【0041】

フッ素化処理を行う処理対象物としては樹脂粉末状が望ましいことを上述したが、処理対象物として樹脂粉末を用いる場合、処理対象物は、フッ素化処理の後、ペント型押出機内で溶融混練して上記揮発成分の除去を行い、引き続きペレット化することが好ましく、フッ素化処理を上述のペント型押出機内で行い、同じ押出機内で引き続き上記揮発成分の除去とペレット化とを行うことがより好ましい。

【0042】

上記フッ素化処理は、処理対象物が成形して得た膜状である場合であっても、同様に安定化することが可能である。

膜状体に上記フッ素化処理を行うことは、該膜状体を電解質膜として使用する場合、安定化処理後に大きな熱的ダメージを受けることが無く、ポリマー鎖の断裂による不安定基の生成が無い点で、好ましい。

処理対象物が膜状である場合における上記フッ素化処理としては、例えば、前述のペント型押出機内で溶融させてペント孔から脱揮させる方法にて成形したペレットを用い、引き続いて溶融押し出し製膜した後、筒型反応器や巻き取り機を備えた反応装置を用いてフッ素化処理を施すことが好ましい。

【0043】

上記各種反応装置を用いるフッ素化処理に先立って乾燥処理を施す場合は、真空排気を行うか、又は、乾燥気体を流通させることが好ましい。

また、上記処理対象物中のスルホン酸由来基含有フルオロポリマーが不安定基として-COOFを有する場合、これを安定化するためには、比較的高い温度が必要となるので、予め加水分解等により-COOHに変換した後、水分量を500 ppm以下に調整し、フッ素化処理を施すことができる。

【0044】

本発明において、上記安定化フルオロポリマーは、上述のようにフッ素化処理前において通常有していたポリマー鎖末端の-COOHが上記フッ素化処理により-CF₂H、-CF₃等の安定基に変換されたものである。この変換率は、本発明の安定化フルオロポリマー製造方法において極めて高く、IR測定において、カルボキシル基に由来するピーク[x]と、-CF₂-に由来するピーク[y]との強度比[x/y]を0.05以下にすることができる。上記強度比[x/y]の好ましい上限は、0.04であり、より好ましい上限は、0.03である。

上記安定化フルオロポリマー製造方法により得られた安定化フルオロポリマー（以下、「安定化フルオロポリマー（A）」ということがある。）もまた、本発明の一つである。

【0045】

本発明の安定化フルオロポリマー（以下、「安定化フルオロポリマー（B）」ということがある。）は、上記一般式（II）（Y²、m及びAは、上述の定義と同じ。）で表される酸由来基含有パーカロビニルエーテルと、テトラフルオロエチレンとを重合して得られるフルオロポリマーであって、上記フルオロポリマーは、IR測定において、カルボキシル基に由来するピーク[x]と、-CF₂-に由来するピーク[y]との強度比[x/y]が0.05以下であるものである。

上記酸由来基含有パーカロビニルエーテルとテトラフルオロエチレンとの重合は、乳化重合であることが好ましい。

【0046】

上記安定化フルオロポリマー（B）において、上記カルボキシル基[-COOH]は、主にフルオロポリマーのポリマー鎖末端基として形成されたものであり、上記-CF₂-は、主にポリマー主鎖に存在するものである。

上記安定化フルオロポリマー（B）において、上記強度比[x/y]の好ましい上限は、0.04であり、より好ましい上限は、0.03である。

上記安定化フルオロポリマー（B）は、上記範囲内の強度比[x/y]を有するものであれば、その製造方法については特に限定されないが、本発明の安定化フルオロポリマー製

造方法を用いることにより、容易に得ることができる。

【0047】

上記安定化フルオロポリマー（B）は、上述の本発明の安定化フルオロポリマー製造方法により効率良く得ることができるが、上記本発明の安定化フルオロポリマー製造方法により得られたものに必ずしも限定されない点で、上述の安定化フルオロポリマー（A）とは概念が異なるものである。

本明細書において、（A）又は（B）を付すことなく、単に「安定化フルオロポリマー」というときは、安定化フルオロポリマー（A）又は安定化フルオロポリマー（B）の何れであるかを区別することなく、安定化フルオロポリマー（A）と安定化フルオロポリマー（B）とを含み得る概念である。

【0048】

上記安定化フルオロポリマーは、IR測定において、上記強度比〔x/y〕が上述の範囲であるものであるので、溶融成形時に発泡が生じにくいものとすることができます。

本発明において、強度比〔x/y〕は、赤外分光光度計を用いて測定し得られた各ピークの強度から算出する。

上記カルボキシル基に由来するピーク〔x〕は、1776 cm⁻¹付近に観測されるカルボキシル基の会合体に由来する吸収ピーク強度と、1807 cm⁻¹付近に観測される非会合体に由来する吸収ピーク強度との和である。

上記-CF₂-に由来するピーク〔y〕は、-CF₂-の倍音に由来する吸収ピークである。

【0049】

上記安定化フルオロポリマーは、スルホニル基の量が200 ppm以下であることが好ましい。より好ましい上限は、50 ppmである。

上記安定化フルオロポリマーは、カルボキシル基の量が100 ppm以下であることが好ましい。より好ましい上限は、30 ppmである。

【0050】

本明細書において、上記スルホニル基の量及びカルボキシル基の量は、安定化フルオロポリマーを270℃、10 MPaにおいて20分間ヒートプレスして厚さ150～200 μmの測定用膜を作成し、FT-IR分光器を用いてスペクトル測定し、以下の手順によって得られる値である。

まず、150℃で20時間フッ素化処理を行うことにより不安定基を完全に安定化した標準サンプルを別途作成しておき、そのIRスペクトルと測定用膜のIRスペクトルとの差スペクトルをC-F倍音の吸収ピークで規格化して導出し、得られた差スペクトルにおいて、1056 cm⁻¹付近に観測されるスルホン酸基に由来する吸収ピーク、1776 cm⁻¹付近に観測されるカルボキシル基の会合体に由来する吸収ピーク、及び、1807 cm⁻¹付近に観測される非会合体に由来する吸収ピークの強度を読み取り、それぞれC-F倍音のピーク強度で規格化して吸収ピーク強度Absを得る。

各官能基の量は、各官能基の吸収ピークの吸光係数ε (cm³/mol·cm)、サンプルの比重d (g/cm³)、及び、C-F倍音の強度が1のときのサンプル膜厚l (cm) からランバートペール則 (Abs = εcl、cは濃度) を使って、下記式

$$\text{官能基量 (ppm)} = |Abs \times (\text{各官能基の分子量})| \times 10^{11} / \epsilon d l$$

に基づいて算出される。

本明細書において、上記カルボキシル基の量は、カルボキシル基の会合体の量と非会合体の量との和である。

【0051】

本発明の安定化フルオロポリマーは、上記一般式（II）から明らかであるように、上記一般式（I）におけるnが0であるような側鎖が短いものである。

本発明者らは、後述のフェントン試験の結果から明らかのように、側鎖の短いポリマーの方が化学的安定性に優れることを発見し、本発明を完成したものである。化学的安定性の原因は明確ではないが、上記一般式（I）におけるnが1以上である側鎖の長いポリマー

では、側鎖に含まれる—(C F₂ C F Y¹—O)—(Y¹は、上記の通り。)で表される繰り返し単位に由来するエーテル結合が後述する固体高分子電解質型燃料電池等の過酷な条件下においては分解されやすいのではないかと推測される。

【0052】

本発明の活性物質固定体は、上記安定化フルオロポリマーと活性物質とからなるものである。

上記活性物質固定体は、通常、上記安定化フルオロポリマーと活性物質とを液状媒体に分散した液状組成物を基材に塗装することにより得られたものである。

上記活性物質としては、上記活性物質固定体において活性を有し得るものであれば特に限定されず、本発明の活性物質固定体の目的に応じて適宜選択されるが、例えば、触媒を好適に用いることができる場合がある。

上記触媒としては、電極触媒が好ましく、白金を含有する金属であることがより好ましい。

上記触媒としては、電極触媒として通常使用されるものであれば特に限定されず、例えば、白金、ルテニウム等を含有する金属；通常1種類以上の金属からなる中心金属をもつ有機金属錯体であって、その中心金属の少なくとも1つが白金又はルテニウムである有機金属錯体等が挙げられる。

上記白金、ルテニウム等を含有する金属としては、ルテニウムを含有する金属、例えば、ルテニウム単体等であってもよいが、白金を含有する金属が好ましい。上記白金を含有する金属としては特に限定されず、例えば、白金の単体(白金黒)；白金-ルテニウム合金等が挙げられる。

上記触媒は、通常、シリカ、アルミナ、カーボン等の担体上に担持させて用いる。

【0053】

上記液状媒体としては、上記安定化フルオロポリマーの粒子の良好な分散性が望まれる場合には、水の他にも、メタノール等のアルコール類；N-メチルピロリドン[NMP]等の含窒素溶剤；アセトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類；ジグライム、テトラヒドロフラン[THF]等の極性エーテル類；ジエチレンカーボネート等の炭酸エステル類等の極性を有する有機溶剤が挙げられ、これらのなかから1種又は2種以上を混合して用いることができる。

【0054】

上記液状組成物は、少なくとも、上記安定化フルオロポリマーと、上記活性物質とからなるものであり、必要に応じてその他の成分を含有していてもよい。

上記その他の成分としては、例えば、キャスト製膜、含浸等により膜状に成形する目的においては、レベリング性を改善するためのアルコール類、造膜性を改善するためのポリオキシエチレン類等が挙げられる。

【0055】

上記基材としては特に限定されず、例えば、多孔性支持体、樹脂成形体、金属板等が挙げられ、燃料電池等に用いられる電解質膜、多孔性カーボン電極等が好ましい。

上記電解質膜としては、通常の意味でのフッ素樹脂からなるものであることが好ましく、本発明の安定化フルオロポリマーからなるものであってもよい。

【0056】

上記「液状組成物を基材に塗装する」ことは、上記液状組成物を上記基材に塗布し、必要に応じて乾燥し、通常更に安定化フルオロポリマーの融点以上の温度で加熱することによる。

上記加熱の条件は安定化フルオロポリマーと活性物質とを基材上に固定することができるものであれば特に限定されないが、例えば、200～350℃で数分間、例えば、2～30分間加熱することが好ましい。

【0057】

本発明の電解質膜は、上記活性物質固定体を有するものである。上記電解質膜は、活性物質固定体の性質を妨げない範囲であれば、上記活性物質固定体以外のその他の物質をも含

るものであってよい。

【0058】

本発明の固体高分子電解質型燃料電池は、上記電解質膜を有するものである。上記固体高分子電解質型燃料電池は、上記電解質膜を有するものであれば特に限定されず、通常、固体高分子電解質型燃料電池を構成する電極、ガス等の構成成分を含むものであってよい。本発明の安定化フルオロポリマーは、上述したように化学的安定性に優れるので、使用条件が通常過酷な固体高分子電解質型燃料電池等の燃料電池の電解質膜としても長期間好適に用いることができる。

【0059】

上述した液状組成物、キャスト製膜を行うことにより得られた膜、多孔性支持体上に形成された膜、活性物質固定体、電解質膜又は固体高分子電解質型燃料電池は、何れも、安定化フルオロポリマーを用いてなるものである。

【0060】

本発明の電解質膜は、上記固体高分子電解質型燃料電池の膜材としての用途のほかにも、例えば、リチウム電池用膜、食塩電解用膜、水電解用膜、ハロゲン化水素酸電解用膜、酸素濃縮器用膜、湿度センサー用膜、ガスセンサー用膜、分離膜等の電解質膜又はイオン交換膜の膜材として用いることができる。

【発明の効果】

【0061】

本発明の安定化フルオロポリマー製造方法は、スルホン酸由来基含有フルオロポリマーの不安定基を充分にフッ素化することができる。

本発明の安定化フルオロポリマーは、上述したように化学的安定性に優れるので、使用条件が通常過酷な固体高分子電解質型燃料電池等の燃料電池の電解質膜等の膜剤として好適に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0062】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0063】

測定方法

1. 水分含有量測定方法

水分気化装置（商品名：ADP-351、京都電子工業社製）を用い、乾燥窒素をキャリアガスにして、サンプルを加熱して気化させた水分をカールフィッシャー式水分計に捕集し、電量滴定して水分量を測定した。

サンプル量は1g、測定温度は150℃とした。

【0064】

2. I Rによる官能基定量

ポリマーサンプルを270℃、10MPaにおいて20分間ヒートプレスして厚さ150～200μmの膜を作成し、FT-IR分光器を用いてスペクトル測定した。

【0065】

3. フェントン試薬による安定性試験

ポリマーサンプルを270℃、10MPaにおいて20分間ヒートプレスした後、ポリマー側鎖の末端基をスルホン酸基に変換し安定性試験用膜とした。

テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体製のボトルに、FeSO₄·7H₂O 1mgを30%過酸化水素水溶液20mLに溶解させて入れ、安定性試験用膜3gを浸漬し、85℃で20時間保持した。その後、室温まで冷却して安定性試験用膜を取り出し、フッ素イオンメーターを用いて液相のフッ素イオン濃度を測定した。

【0066】

実施例1

(1) ポリマー合成

容積3000m¹のステンレス製攪拌式オートクレーブに、C₇F₁₅COONH₄の10%水溶液300gと純水1170gを仕込み、充分に真空、窒素置換を行った。オートクレーブを充分に真空にした後、テトラフルオロエチレン〔T F E〕ガスをゲージ圧力で0.2MPaまで導入し、50℃まで昇温した。その後、C F₂=C F O C F₂ C F₂ S O₂ Fを100g注入し、T F Eガスを導入してゲージ圧力で0.7MPaまで昇圧した。引き続き0.5gの過硫酸アンモニウム〔A P S〕を60gの純水に溶解した水溶液を注入して重合を開始した。

重合により消費されたT F Eを補給するため、連続的にT F Eを供給してオートクレーブの圧力を0.7MPaに保つようにした。さらに供給したT F Eに対して、質量比で0.53倍に相当する量のC F₂=C F O C F₂ C F₂ S O₂ Fを連続的に供給して重合を継続した。

供給したT F Eが522gになった時点で、オートクレーブの圧力を開放し、重合を停止した。その後室温まで冷却し、S O₂ Fを含む過フッ化ポリマーを約33質量%含有する、やや白濁した水性分散体2450gを得た。

上記水性分散体を、硝酸で凝析させ、水洗し、90℃で24時間乾燥し、更に120℃で12時間乾燥して含フッ素ポリマーA 800gを得た。

次に、得られた含フッ素ポリマーAの1gを、150℃に熱した管状炉に直ちに入れて水分を揮発させ、乾燥窒素をキャリアガスとしてカールフィッシャー水分測定装置に導入して水分量を測定したところ、質量で200ppmであった。

また、300℃における溶融NMR測定の結果、含フッ素ポリマーA中のC F₂=C F O C F₂ C F₂ S O₂ F単位の含有率は19モル%であった。

上記含フッ素ポリマーAを、270℃、10MPaにおいて20分間ヒートプレスして、170μmの厚みを有する透明な膜を得た。

IR測定の結果、スルホン酸に由来するピークは観測されなかった。また、カルボキシル基に由来するピーク〔x〕と、-C F₂-に由来するピーク〔y〕との強度比〔x/y〕は0.23であった。

【0067】

(2) フッ素化

容積1000m¹のオートクレーブ(ハステロイ製)に水分含有量200ppmの上記含フッ素ポリマーA 200gを入れ、真空脱気しながら120℃に昇温した。真空、窒素置換を3回繰り返した後、窒素をゲージ圧0MPaまで導入した。引き続き、フッ素ガスを窒素ガスで20容積%に希釈し得られたガス状フッ素化剤をゲージ圧が0.1MPaになるまで導入して、30分保持した。

次に、オートクレーブ内のフッ素を排気し、真空引きした後、フッ素ガスを窒素ガスで20容積%に希釈し得られたガス状フッ素化剤をゲージ圧が0.1MPaになるまで導入して、3時間保持した。

その後、室温まで冷却し、オートクレーブ内のフッ素を排気し、真空、窒素置換を3回繰り返した後、オートクレーブを開放し、安定化フルオロポリマーBを得た。

上記安定化フルオロポリマーBを、270℃、10MPaにおいて20分間ヒートプレスして、170μmの厚みを有する透明な膜を得た。

IR測定の結果、スルホン酸に由来するピークは観測されなかった。また、カルボキシル基に由来するピーク〔x〕と、-C F₂-に由来するピーク〔y〕との強度比〔x/y〕は0.03であった。

得られた安定化フルオロポリマーをメルトイントインデックス計〔M I 計〕で、270℃、5kgの荷重をかけて押し出しストランドを得た。得られたストランドを再度M I 計で押し出す操作を2回繰り返した後のストランドは、殆ど着色していなかった。

【0068】

比較例1

実施例1で得られた含フッ素ポリマーAを、空気中で2日間放置し、水分量を測定したと

ころ、700 ppmであった。

このポリマーを実施例1と同様にフッ素化して含フッ素ポリマーCを得た。含フッ素ポリマーCを得たオートクレープの上部は緑色に変色しており、腐食が進んでいることがわかった。

得られた含フッ素ポリマーCを、270℃、10 MPaにおいて20分間ヒートプレスして、160 μmの厚みを有する透明な膜を得た。

IR測定の結果、スルホン酸に由来するピーク [z] と、-CF₂-に由来するピーク [y] との強度比 [z/y] は、0.03であった。また、カルボキシル基に由来するピーク [x] と、-CF₂-に由来するピーク [y] との強度比 [x/y] は、0.14であった。

得られた含フッ素ポリマーCをMI計で270℃、5 kgの荷重をかけて押し出しストランドを得た。得られたストランドを再度MI計で押し出す操作を2回繰り返した後のストランドは、濃い茶色に着色していた。

以上の結果から、含水量が500 ppm以下の含フッ素ポリマーAをフッ素化した実施例1は、含水量が700 ppmの比較例1に比べて、末端を安定化することができた。また、含フッ素ポリマーの着色が抑制されていることがわかった。

【0069】

実施例2

実施例1で得られた膜を、20%水酸化ナトリウム水溶液中、90℃で24時間処理した後水洗した。引き続き、6規定硫酸中、60℃で24時間処理した。その後洗浄液が中性になるまで水洗して、スルホン酸型の膜を得た。

この膜を110℃で充分に乾燥した後3gを採取し、フェントン試薬による安定性試験を行った結果、フッ素イオン濃度は5 ppmであった。

【0070】

比較例2

スルホン酸由来基含有フルオロポリマーとしてCF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂Fを重合してなるポリマー膜（商品名：ナフィオン117、デュポン社製）を用い、実施例2と同様に安定性試験を行ったところ、フッ素イオン濃度は20 ppmであった。

上記安定性試験の結果から、CF₂=CFOCF₂CF₂SO₂FとTFEを共重合して得られ、さらにその末端を安定化したポリマーは、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂Fを用いたポリマーに対して安定性に優れることがわかった。

【0071】

実施例3

(1) ポリマー合成

容積3000m¹のステンレス製攪拌式オートクレープを、充分に真空、窒素置換した後、オートクレープを充分に真空にしてから、パーフルオロヘキサンを1530gとCF₂=CFOCF₂CF₂SO₂Fを990g仕込み、25℃に温調した。ここにテトラフルオロエチレン[TFE]ガスをゲージ圧力で0.30 MPaまで導入し、引き続き重合開始剤(C₃F₇COO)₂の10質量%パーフルオロヘキサン溶液13.14gを圧入して重合反応を開始した。

重合により消費されたTFEを補給するため、連続的にTFEを供給してオートクレープの圧力を0.30 MPaに保つようにした。CF₂=CFOCF₂CF₂SO₂Fを断続的に計47g供給して重合を継続した。

供給したTFEが73gになった時点で、オートクレープの圧力を開放し、重合を停止した。

重合反応終了後、クロロホルムを1500m¹投入し、10分間攪拌させた。次に、遠心分離器を用いて固液分離し、その固形分にクロロホルムを1500m¹投入し、10分間攪拌させた。この操作を3回行い、ポリマーを洗浄した。次に、この洗浄ポリマーを120℃真空下で残留クロロホルムを除去し、128gの含フッ素ポリマーCを得た。

【0072】

次に、得られた含フッ素ポリマーCの1gを、150℃に熱した管状炉に直ちに入れて水分を揮発させ、乾燥窒素をキャリアガスとしてカールフィッシュ水分測定装置に導入して水分量を測定したところ、質量で50ppmであった。

また、300℃における溶融NMR測定の結果、含フッ素ポリマーC中の $\text{CF}_2 = \text{CFO}$ $\text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{SO}_2 \text{F}$ 単位の含有率は18モル%であった。

上記含フッ素ポリマーCを、270℃、10MPaにおいて20分間ヒートプレスして、 $160\mu\text{m}$ の厚みを有する透明な膜を得た。

IR測定の結果、スルホン酸に由来するピークは観測されなかった。また、カルボキシル基に由来するピーク[x]と、 $-\text{CF}_2-$ に由来するピーク[y]との強度比[x/y]は0.08であった。

【0073】

(2) フッ素化

含フッ素ポリマーC 100gを実施例1と同様に処理し、安定化フルオロポリマーDを得た。

実施例1と同様にヒートプレスを実施して薄膜を作成し、IR測定した結果、スルホン酸に由来するピーク及びカルボキシル基に由来するピークは観測されなかった。

【0074】

実施例4

安定化フルオロポリマーDの薄膜を、実施例2と同様に処理して、スルホン酸型の膜を得た。

この膜を110℃で充分に乾燥した後3gを採取し、フェントン試薬による安定性試験を行った結果、フッ素イオン濃度は5ppmであった。

【産業上の利用可能性】

【0075】

本発明の安定化フルオロポリマー製造方法は、燃料電池電解質膜等の苛酷条件において使用される膜材に適した原料の製造に供することができる。

本発明の安定化フルオロポリマーは、上述したように化学的安定性に優れるので、使用条件が通常過酷な固体高分子電解質型燃料電池等の燃料電池の電解質膜等の膜剤として好適に用いることができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 スルホン酸由来基含有フルオロポリマーを充分に安定化する方法を提供する。

【解決手段】 スルホン酸由来基含有フルオロポリマーを含む処理対象物にフッ素化処理を行うことにより安定化フルオロポリマーを製造することによる安定化フルオロポリマー製造方法であって、上記スルホン酸由来基含有フルオロポリマーは、 $-SO_3M$ (Mは、H、 $NR^1R^2R^3R^4$ 又は M^1_1/L を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、H若しくは炭素数1～4のアルキル基を表す。 M^1 は、L価の金属を表す。)を有するフルオロポリマーであり、上記処理対象物は、水分が質量で500 ppm以下であることを特徴とする安定化フルオロポリマー製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-226891
受付番号	50401309796
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 8月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 8月 3日

【書類名】 出願人名義変更届
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2004-226891
【承継人】
【持分】 1/2
【識別番号】 000000033
【氏名又は名称】 旭化成株式会社
【承継人代理人】
【識別番号】 100086586
【弁理士】
【氏名又は名称】 安富 康男
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 033891
【納付金額】 4,200円

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-226891
受付番号	50401508736
書類名	出願人名義変更届
担当官	小野木 義雄 1616
作成日	平成16年10月13日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 9月 6日
【承継人】	
【識別番号】	000000033
【住所又は居所】	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
【氏名又は名称】	旭化成株式会社
【承継人代理人】	申請人
【識別番号】	100086586
【住所又は居所】	大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中 央ビル 安富国際特許事務所
【氏名又は名称】	安富 康男

特願 2004-226891

出願人履歴情報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
氏名 ダイキン工業株式会社

特願 2004-226891

出願人履歴情報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名 旭化成株式会社